

특2000-0011034

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H05B 33/18

(11) 공개번호 특2000-0011034
(43) 공개일자 2000년02월25일

(21) 출원번호 10-1998-0709184
(22) 출원일자 1998년11월13일
 번역문제출일자 1998년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP1997/01626 (87) 국제공개번호 WO 1997/43874
(86) 국제출원출원일자 1997년05월14일 (87) 국제공개일자 1997년11월20일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 가나 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드
 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스
 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크
 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드
 포르투갈 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드
 영국
 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나
 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그
 루지아 헝가리 이스라엘 아이슬란드
(30) 우선권주장 96-144948 1996년05월15일 일본(JP)
(71) 출원인 케미푸로 가세 가부시키가이샤 후쿠오카 나오히코
 일본국 효고켄 고베시 주오쿠 하가시가와사키쵸 1-3-3
(72) 발명자 기도 준지
 일본국 나라켄 기타가쓰라기군 고료쵸 우마미가타9-4-3
 후쿠오카 나오히코
 일본국 효고켄 고베시 주오쿠 하가시가와사키쵸 1-3-3 케미푸로 가세가부시
 키가이샤 내
 다케다 다카시
 일본국 효고켄 고베시 주오쿠 하가시가와사키쵸 1-3-3 케미푸로 가세가부시
 키가이샤 내
(74) 대리인 김기중, 권동용, 최재철

심사청구 : 없음

(54) 멀티칼라 유기 이엘 소자, 그 제법 및 그것을 사용한디스플레이2

요약

발광중심이 되는 유기색소를 적어도 2종 이상 함유하는 발광층으로서 그 중의 적어도 1종의 유기색소를 변형시켜 소자로부터의 발광색을 변화시킨 것임을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자, 그 제법 및 그것을 사용한 디스플레이.

도표도

도1

명세서

기술분야

본 발명은 평면광원이나 표시소자에 이용되는 유기 EL 소자, 그 제법 및 그것을 사용한 디스플레이에 관한 것이다.

배경기술

발광층이 유기 박막으로 구성되는 유기 EL 소자는 저전압 구동의 대면적 표시소자를 실현하는 것으로서 주목되고 있다. 소자의 고효율화에는 캐리어 수송성이 다른 유기층을 적층하는 소자구조가 유효하며, 정공(正孔) 수송층으로서 저분자 방향족 아민을, 그리고 전자 수송성 발광층으로서 알루미늄 킬레이트 착체를 사용한 소자가 보고되어 있다[C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 51, p.913 (1987)]. 이 소자에서는 10V 이하의 인가 전압에서 1000cd/m²라는 실용화에 충분한 고휘도를 얻고 있다.

현재로서는 발광색도 임의의 유기색소를 발광중심으로 사용함으로써 가시영역의 청(靑)으로부터 적(赤)까지의 임의의 색이 얻어지고 있다. 더욱이 빛의 3원색인 적색(R), 녹색(G), 청색(B)의 발광색을 가진 화소(畵素)를 각각 미세하게 동일 기판위에 병렬로 배치함으로써 RGB 멀티칼라 디스플레이(표시소자)가 가능해진다.

그러나 위에서 설명한 바와 같이 상이한 발광색을 가진 멀티칼라 디스플레이, 특히 RGB 멀티칼라 디스플레이를 진공 증착법을 사용하여 작제하자면 발광색이 다른 화소를 동일 기판위에 새도우 마스크를 사용하여 순차로 작제할 필요가 있고, 단색 발광 화소와 비교하여 작제에 큰 노력과 긴 시간을 필요로 하므로 각 화소의 크기에도 한계가 있어 고도로 정밀하고 미세한 디스플레이를 작제할 수 없는 결점이 있다.

이들 문제를 해결하고자 城戶 등은 백색 발광소자와 칼라 필터를 조합함으로써 EL 소자를 미세배치하거나 상이한 발광색을 가진 소자를 작제함이 없이 발광 소자부를 통체로 작제하여 멀티칼라화할 수 있다는 것을 제안하였다(城戶淳二, 長井勝利, 應用物理, 제63권, p.1026-1029 (1994)). 즉, 투명기판과 인듐-주석 산화물(ITO) 등의 투명전극 사이에 칼라 필터를 삽입함으로써 ITO와 배면(背面)전극 사이에 삽입된 유기 발광층으로부터 발생한 발광을 칼라 필터로 조절하는 것이다.

그리고 일본국의 出光興産 주식회사의 그룹은 청색 발광소자와 색변환층을 조합함으로써 청색으로부터 녹색, 적색으로 변환하여 RGB 화소를 배열하는 방법을 제안하고 있다(日經 에レクト로니쿠스, 1월호, 102페이지, 1996년). 이 방법에서는 투명기판과 ITO 사이에 형광성의 색변환을 삽입하여 발광층중에서 발광한 청색광을 녹색광이나 적색광으로 변환하는 것이다.

그런데 상기한 칼라 필터법이나 청색 색변환법에 의한 멀티칼라화의 작제는 간단하기는 하지만 칼라필터에 의한 광손실 로스 혹은 색변환층을 존재시키기 위한 변환로스에 의해 효율이 저하하는 결점이 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 이상의 사정을 고려하여 된 것으로서, 본 발명의 목적은 발광효율이 높고, 또한 간편하게 멀티칼라화할 수 있는 유기 EL 소자, 그 제법 및 그것을 사용한 디스플레이를 제공함에 있다.

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 유기 EL 소자는 2종류 이상의 발광중심이 될 수 있는 유기 색소를 사용하고, 그 소자 작제 과정에서 유기 발광 색소층에 부분적으로 전자파(電磁波) 조사(照射)함으로써 임의의 1종류 이상의 색소를 광산화 또는 광분해에 의하여 변형시키고, 그 결과 색소를 발광중심으로 하여 기능 불가능 혹은 기능 불충분으로 함으로써, 또는 발광색을 변화시킴으로써 광조사부와 미(未)노광부의 발광색을 상이한 것으로 할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 그리고 본 발명에서 사용하는 전자파는 진공파장으로 하여 $10^{11} \sim 10^{16}$ 정도의 범위의 것인데, γ 선, X선, 자외선, 가시광선, 적외선 등을 포함하며, 특히 자외선이나 가시광선이 바람직하다.

본 발명의 제1은 발광중심이 되는 유기색소를 적어도 2종 이상 함유하는 발광층으로서 그 중의 적어도 1종의 유기색소를 변형시켜 소자로부터의 발광색을 변화시킨 것임을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자에 관한 것이다. 그리고 상기 발광층은 1층만으로 된 것이어도 좋으나 복수층으로 된 것이어도 좋다.

본 발명의 제2는 발광중심이 되는 유기색소를 적어도 2종 이상 함유하는 발광층을 형성한 후, 발광층을 부분적으로 전자파 조사함으로써 적어도 1종의 상기 유기색소를 변형시키는 것을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자의 제법에 관한 것이다.

본 발명의 제3은 발광중심이 되는 유기색소를 함유하는 1층 이상의 발광층을 가진 멀티칼라 유기 EL 소자의 제법에 있어서, 임의의 발광층의 전체면에, 혹은 부분적으로 전자파 조사함으로써 조사부분에 존재하는 적어도 1종의 상기 유기색소를 변형하는 것을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자의 제법에 관한 것이다.

본 발명의 제4는 적어도 1층의 유기 화합물로 구성되는 발광층을 가진 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서, 발광층중에 발광중심이 될 수 있는 적어도 청, 녹, 적으로 발광하는 3종 이상의 유기색소를 함유하고, 이들의 적어도 1종을 변형시켜 화소로부터의 발광색을 변화시킨 것임을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- 도 1은 실시예 1의 본 발명 멀티칼라 유기 EL 소자의 제조공정을 (1)~(6)으로 나타낸다.
 - 도 2는 실시예 1의 (1) 및 (2)에서 얻은 소자의 발광 스펙트럼을 나타낸다.
 - 도 3은 실시예 1의 (1)에서 얻은 소자의 휘도-전압특성을 나타낸 그래프이다.
 - 도 4는 실시예 1의 (2)에서 얻은 소자의 휘도-전압특성을 나타낸 그래프이다.
 - 도 5는 실시예 2의 유기 EL 소자의 단면도를 나타낸다.
 - 도 6은 실시예 3의 유기 EL 소자의 단면도를 나타낸다.
 - 도 7은 실시예 4의 유기 EL 소자의 단면도를 나타낸다.
 - 도 8은 실시예 4의 유기 EL 소자의 제조공정을 A~F의 각 단계마다의 단면도로써 나타낸다.
 - 도 9는 실시예 4의 유기 EL 소자를 유리기판측에서 본 유기 EL 소자의 간략도이다.
- [발명을 실시하기 위한 바람직한 실시형태]

도 7은 본 발명에 의한 유기 EL 소자의 한가지 실시형태(실시예 4)를 나타내는 모식도이다. 유리기판(투명기판)(21)위에는 순차로 양극전극을 구성하는 투명전극, 예컨대 ITO 전극(22), 3종류 이상의 발광색소

를 함유시킨 발광층(23), 및 음극이 되는 배면 전극(24)을 적층하여 되어 있다. 구체적인 소자의 적층구성으로서는 특히 한정되는 것은 아니고, 그 외에 양극/정공(正孔) 수송층/발광층/음극, 양극/발광층/전자 수송층/음극, 양극/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극, 양극/정공 주입층/발광층/음극, 양극/정공 주입층/정공 수송층/발광층/전자 수송층/음극 등을 들 수 있다.

도 8은 멀티칼라 유기 EL 소자의 작제법을 나타내는 모식도이다.

발광중심이 될 수 있는 유기색소를 함유하는 1층 이상의 발광층에 대한 전자파 조사[노광(露光)]은 임의의 1층 혹은 모든 층에 대해 할 수 있다. 이 경우, (가) 전체면에 대해 조사강도를 변화시킬 경우(예컨대 백색 네가 필름과 같은 부분적으로 투과도가 다른 필터를 통해 노광하거나, 미소한 광원으로부터 발생하는 광의 조사강도를 변화시키면서 주사(走査)시키는 등), 혹은 (나) 마스크에 의해 부분적으로 조사할 경우 등이 있다. 부분 노광을 할 경우는, 예컨대 포토마스크를 사용하여 밀착노광하거나, 혹은 투영노광(렌즈로 집광한 광 또는 미소한 광원으로부터 발생하는 광을 이용하여 부분적으로 노광하거나 혹은 여기에 포토마스크를 병용하는 등)에 의하여 실시한다.

유기 EL 소자에서는 양극, 즉 정공 주입 전극으로부터 정공이 유기층에 주입되고, 음극, 즉 전자 주입 전극으로부터 전자가 유기층에 주입된다. 발광층이 되는 유기층중에서 양(兩)캐리어는 재결합하여 여기자(勵起子), 즉 여기된 분자를 생성한다. 발광층중에 여기 에너지 레벨이 발광층으로 사용하는 화합물(호스트)보다 낮은 유기색소를 도판트(게스트)로 하여 미량 분산함으로써 여기 에너지 이동에 의해 호스트의 발광을 도판트 색소로부터의 것으로 변조할 수가 있다. 이 경우, 복수 종류의 도판트 색소를 사용했을 경우에는 각 도판트 색소농도를 조정함으로써 소자로부터의 발광색을 제어할 수 있다(J. Kido et al, Appl. Phys. Lett. 67 2281, 1995).

본 발명에서는 이러한 복수종류의 발광중심으로서는 가능한 것이 가능한 2종 이상의 유기색소를 가진 소자에 있어서, 부분적으로 임의의 유기색소에 자외광이나 가시광 등의 전자파를 조사함으로써 임의의 유기색소만을 열화시켜 노광부의 발광색을 변조하는 것이다. 특히 동일 기판위의 모든 화소에 적, 녹, 청의 색소를 함유시켜 두고, 전자파에 의해 적, 녹, 청의 발광색을 형성하면 풀 칼라 디스플레이로서 이용할 수 있다.

본 발명에 있어서 풀 칼라는 아니고, 2색 내지 몇가지 색과 같은 정도의 발색 발광 상태를 나타내는 유기 EL 소자로 사용할 수 있는 도판트 색소를 분산하는 호스트 화합물은 발광색은 한정되지 않고, 캐리어 수송성, 전자 수송성, 정공 수송성 혹은 양(兩)캐리어 수송성이어도 좋으며 특별한 제한은 없다.

예컨대 가장 일반적인 것으로서는 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 코로넨, 크리센, 플루오로센, 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 알다진, 비스벤조옥사졸린, 비스스티릴, 피라진, 시클로펜타디엔, 옥신, 아미노퀴놀린, 이민, 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카르바졸, 피란, 티오피란, 폴리에텐, 메로시아닌, 이미다졸 퀴레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 루브렌 등 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다.

벤조옥사졸계, 벤조티아졸계, 벤조이미다졸계 등의 형광 증백제로서는, 예컨대 일본국 특허공개 소59-194393호 공보에 개시되어 있는 것을 들 수 있다. 그 대표예로서는 2,5-비스(5,7-디-*t*-펜틸-2-벤조옥사졸릴)-1,3,4-티아졸, 4,4'-비스(5,7-디-*t*-펜틸-2-벤조옥사졸릴)스틸벤, 4,4'-비스(5,7-디-(2-메틸-2-부틸)-2-벤조옥사졸릴)스틸벤, 2,5-비스(5,7-디-*t*-펜틸-2-벤조옥사졸릴)티오펜, 2,5-비스[5-(α , α -디메틸벤질)-2-벤조옥사졸릴]티오펜, 2,5-비스[5,7-디-(2-메틸-2-부틸)-2-벤조옥사졸릴]-3,4-디페닐티오펜, 2,5-비스(5-메틸-2-벤조옥사졸릴)티오펜, 4,4'-비스(2-벤조옥사졸릴)비페닐, 5-메틸-2-(2-[4-(5-메틸-2-벤조옥사졸릴)페닐]비닐)벤조옥사졸, 2-[2-(4-클로로페닐)비닐]나프도(1,2-*d*)옥사졸 등의 벤조옥사졸계, 2,2'-(*p*-페닐렌디비닐렌)-비스벤조티아졸 등의 벤조티아졸계, 2-(2-(4-(2-벤조이미다졸릴)페닐)비닐)벤조이미다졸, 2-[2-(4-카르복시페닐)비닐]벤조이미다졸 등의 벤조이미다졸계 등의 형광 증백제도 사용할 수 있다.

금속 퀴레이트화 옥시노이드 화합물로서는, 예컨대 일본국 특허공개 소63-295695호 공보에 개시되어 있는 것을 사용할 수가 있다. 그 대표예로서는 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄, 비스(8-퀴놀리놀)마그네슘, 비스[벤조(*f*)-8-퀴놀리놀]아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)알루미늄 옥사이드, 트리스(8-퀴놀리놀)인듐, 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀)알루미늄, 8-퀴놀리놀 리튬, 트리스(5-클로로-8-퀴놀리놀)칼륨, 비스(5-클로로-8-퀴놀리놀)칼슘, 폴리[아연(II)-비스-(8-히드록시-5-퀴놀리놀)메탄]등의 8-히드록시퀴놀린계 금속착체나 디리튬에핀드리디온 등을 들 수 있다.

다스티릴벤젠계 화합물로서는, 예컨대 유럽 특허 제0373582호 명세서에 개시되어 있는 것을 사용할 수 있다. 그 대표예로서는 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(3-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 디스티릴벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(3-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)-2-메틸벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)에틸벤젠 등을 들 수 있다.

그리고 일본국 특허공개 평2-252793호 공보에 개시되어 있는 디스티릴피라진 유도체도 유기색소로서 사용할 수 있다. 그 대표예로서는 2,5-비스(4-메틸스티릴)피라진, 2,5-비스(4-에틸스티릴)피라진, 2,5-비스[2-(1-나프릴)비닐]피라진, 2,5-비스(4-메톡시스티릴)피라진, 2,5-비스[2-(4-비페닐)비닐]피라진, 2,5-비스[2-(1-피레닐)비닐]피라진, 등을 들 수 있다.

그 외에 유럽 특허 제368768호 명세서 및 일본국 특허공개 평3-231970호 공보에 개시되어 있는 디메틸리덴 유도체를 유기 발광층의 재료로 사용할 수도 있다. 그 대표예로서는 1,4-페닐렌디메틸리덴, 4,4'-페닐렌디메틸리덴, 2,5-크실릴렌디메틸리덴, 2,6-나프틸렌디메틸리덴, 1,4-비페닐렌디메틸리덴, 1,4-*p*-테레페닐렌디메틸리덴, 9,10-안트라센디일디메틸리덴, 4,4'-(2,2-디-*t*-부틸페닐비닐)비페닐, 4,4'-(2,2-디페닐비닐)비페닐 등과 이들의 유도체를 들 수 있다.

일본국의 특허공개 평6-49079호 공보, 특허공개 평6-293778호 공보에 개시되어 있는 시라나민 유도체, 특

허공개 평6-279322호 공보, 특허공개 평6-279323호 공보에 개시되어 있는 다관능 스티릴 화합물, 특허공개 평6-107648호 공보와 특허공개 평6-92947호 공보에 개시되어 있는 옥사디아졸 유도체, 특허공개 평6-206865호 공보에 개시되어 있는 안트라센 화합물, 특허공개 평6-145146호 공보에 개시되어 있는 옥시네이트 유도체, 특허공개 평4-96990호 공보에 개시되어 있는 테트라페닐부타디엔 화합물, 특허공개 평3-296595호 공보에 개시되어 있는 유기 3관능 화합물, 더욱이 특허공개 평2-191694호 공보에 개시되어 있는 쿠마린 유도체, 특허공개 평2-196885호 공보에 개시되어 있는 페릴렌 유도체, 특허공개 평2-255789호 공보에 개시되어 있는 나프탈렌 유도체, 특허공개 평2-289676호 공보 및 같은 평2-88689호 공보에 개시되어 있는 프탈로페리논 유도체, 특허공개 평2-250292호 공보에 개시되어 있는 스티릴아민 유도체 등을 들 수 있다.

그리고 R(적), G(녹), B(청) 멀티칼라, 예컨대 풀 칼라의 디스플레이로서 사용하는 것을 의도할 경우에는 반드시 적, 녹, 청의 3원색을 발광시킬 필요가 있다. 따라서 호스트 재료가 되는 유기 화합물은 청색 혹은 그보다도 에너지 레벨이 높은 발광색(색으로 말하면 근자외광)이 필요한데, 이것은 발광 스펙트럼의 피크 파장이 370~500nm에 상당하는 것이다.

이러한 풀 칼라 디스플레이용의 유기 화합물, 즉 근자외로부터 청록색의 발광을 가지며, 캐리어 수송성도 가진 유기 화합물인 것이 필요하다. 이 경우, 상기 유기 화합물은 전자 수송성, 정공 수송성 혹은 양(兩) 캐리어 수송성이어도 좋다. 아래에 이들 요건을 만족하는 호스트용의 유기 화합물을 예시한다.

P-테르페닐이나 쿠마테르페닐 등의 다환(多環)화합물 및 이들의 유도체, 나프탈렌, 테트라센, 피렌, 코로넨, 크리센, 안트라센, 디페닐안트라센, 나프타센, 페난트렌 등의 축합 다환 탄화수소 화합물 및 이들의 유도체, 페난트롤린, 바소페난트롤린, 페난트리딘, 아크리딘, 퀴놀린, 퀴놀살린, 페나진 등의 축합 복소환 화합물 및 이들의 유도체와 페릴렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 옥사디아졸, 트리아졸, 알다진, 비스벤조옥사졸린, 비스스티릴, 피라진, 시클로펜타디엔, 비닐안트라센, 카르바졸 등 및 이들의 유도체, 8-퀴놀리놀레이트 혹은 그 유도체를 배위자(配位子)로 하여 적어도 1개 가진 금속착체 등을 들 수 있다.

일본국의 특허공개 평5-202011호 공보, 특허공개 평7-179394호 공보, 특허공개 평7-278124호 공보, 특허공개 평7-228579호 공보에 개시되어 있는 옥사디아졸류, 특허공개 평7-157473호 공보에 개시되어 있는 트리아진류, 특허공개 평6-203963호 공보에 개시되어 있는 스티벤 유도체 및 디스티릴아릴렌 유도체, 특허공개 평6-132080호 공보와 특허공개 평6-88072호 공보에 개시되어 있는 스티릴 유도체, 특허공개 평6-100857호 공보와 특허공개 평6-207170호 공보에 개시되어 있는 디올레핀 유도체를 사용할 수 있다. 디스티릴벤젠계 화합물로서는, 예컨대 유럽 특허 제0373582호 명세서에 개시되어 있는 것을 사용할 수 있다. 그 대표예로서는 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(3-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(4-메틸스티릴)벤젠, 디스티벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(3-메틸스티릴)벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)-2-메틸벤젠, 1,4-비스(2-메틸스티릴)-2-에틸벤젠 등도 사용할 수 있다.

그리고 특허공개 평2-252793호 공보에 개시되어 있는 디스티릴피라진 유도체도 발광용 호스트 재료로서 사용할 수 있다. 그 대표예로서는 2,5-비스(4-메틸스티릴)피라진, 2,5-비스(4-에틸스티릴)피라진, 2,5-비스[2-(1-나프틸)비닐]피라진, 2,5-비스(4-메톡시스티릴)피라진, 2,5-비스[2-(4-비페닐)비닐]피라진, 2,5-비스[2-(1-피레닐)비닐]피라진 등도 사용할 수 있다.

더욱이 벤조옥사졸계, 벤조티아졸계, 벤조이미다졸계 등의 형광 증백제도 사용할 수 있는데, 예컨대 일본국 특허공개 소59-194393호 공보에 개시되어 있는 것을 들 수 있다. 그 대표예로서는 2,5-비스(5,7-디-t-펜틸-2-벤조옥사졸릴)-1,3,4-티아졸, 4,4'-비스(5,7-디-t-펜틸-2-벤조옥사졸릴)스틸벤, 4,4'-비스[5,7-디-(2-메틸-2-부틸)-2-벤조옥사졸릴]스틸벤, 2,5-비스(5,7-디-t-펜틸-2-벤조옥사졸릴)티오펜, 2,5-비스[5-(α , α -디메틸벤질)-2-벤조옥사졸릴]티오펜, 2,5-비스[5,7-디-(2-메틸-2-부틸)-2-벤조옥사졸릴]-3,4-디페닐티오펜, 2,5-비스(5-메틸-2-벤조옥사졸릴)티오펜, 4,4'-비스(2-벤조옥사졸릴)비페닐, 5-메틸-2-[2-(4-(5-메틸-2-벤조옥사졸릴)페닐)비닐]벤조옥사졸, 2-[2-(4-클로로페닐)비닐]나프토(1,2-d)옥사졸 등의 벤조옥사졸계, 2,2'-(p-페닐렌디비닐렌)-비스벤조티아졸 등의 벤조티아졸계, 2-[2-(4-(2-벤조이미다졸릴)페닐)비닐]벤조이미다졸, 2-[2-(4-카르복시페닐)비닐]벤조이미다졸 등의 벤조이미다졸계 등의 형광 증백제도 사용할 수 있다.

그 외에 유럽 특허 제388768호 명세서와 일본국 특허공개 평3-231970호 공보에 개시되어 있는 디메틸리딘 유도체도 유기 발광층의 재료로서 사용할 수 있다. 그 대표예로서는 1,4-페닐렌디메틸리딘, 4,4'-페닐렌디메틸리딘, 2,5-크실릴렌디메틸리딘, 2,6-나프틸렌디메틸리딘, 1,4-비페닐렌디메틸리딘, 1,4-p-테레페닐렌디메틸리딘, 9,10-안트라센디알디메틸리딘, 4,4'-(2,2-디-t-부틸페닐비닐)비페닐, 4,4'-(2,2-디페닐비닐)비페닐 등 및 이들의 유도체나, 일본국의 특허공개 평6-49079호 공보, 특허공개 평6-293778호 공보에 개시되어 있는 시라나민 유도체, 특허공개 평6-279322호 공보, 특허공개 평6-279323호 공보에 개시되어 있는 다관능 스티릴 화합물, 특허공개 평6-107648호 공보나 특허공개 평6-92947호 공보에 개시되어 있는 옥사디아졸 유도체, 특허공개 평6-206865호 공보에 개시되어 있는 안트라센 화합물, 특허공개 평6-145146호 공보에 개시되어 있는 옥시네이트 유도체, 특허공개 평4-96990호 공보에 개시되어 있는 테트라페닐부타디엔 화합물, 특허공개 평3-296595호 공보에 개시되어 있는 유기 3관능 화합물, 더욱이 특허공개 평2-191694호 공보에 개시되어 있는 쿠마린 유도체, 특허공개 평2-196885호 공보에 개시되어 있는 페릴렌 유도체, 특허공개 평2-255789호 공보에 개시되어 있는 나프탈렌 유도체, 특허공개 평2-289676호 공보 및 같은 특허공개 평2-88689호 공보에 개시되어 있는 프탈로페리논 유도체, 특허공개 평2-250292호 공보에 개시되어 있는 스티릴아민 유도체 등을 들 수 있다.

더욱이 발광용 호스트 재료로 사용할 수 있는 유기 화합물로서 아릴아민 화합물을 들 수 있다. 이 아릴아민 화합물류로서는 특히 한정되지 않으나, 일본국의 특허공개 평6-25659호 공보, 특허공개 평6-203963호 공보, 특허공개 평6-215874호 공보, 특허공개 평7-145116호 공보, 특허공개 평7-224012호 공보, 특허공개 평7-157473호 공보, 특허공개 평8-48656호 공보, 특허공개 평7-126226호 공보, 특허공개 평7-188130호 공보, 특허공개 평8-40995호 공보, 특허공개 평8-40996호 공보, 특허공개 평8-40997호 공보, 특허공개 평7-126225호 공보, 특허공개 평7-101911호 공보, 특허공개 평7-97355호 공보에 개시되어 있는 아릴아민 화합물류가 바람직한데, 예컨대 N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노페닐, N,N'-디페닐-N,N'-디(3-메틸페닐)-

4,4'-디아미노페닐, 2,2-비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)프로판, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, 비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)페닐메탄, N,N'-디페닐-N,N'-디(4-메톡시페닐)-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노페닐 에테르, 4,4'-비스(디페닐아미노)쿠오드리페닐, 4-N,N-디페닐아미노(2-디페닐비닐)벤젠, 3-메톡시-4'-N,N-디페닐아미노스티벤젠, N-페닐카르바졸, 1,1-비스(4-디-p-트리아미노페닐)-시클로헥산, 1,1-비스(4-디-p-트리아미노페닐)-4-페닐시클로헥산, 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)-페닐메탄, N,N,N-트리(P-톨릴)아민, 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-[4(디-p-톨릴아미노)스티릴]스틸벤, N,N,N',N'-테트라-p-톨릴-4,4'-디아미노비페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노-비페닐-N-페닐카르바졸, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노] p-터페닐, 4,4'-비스[N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(3-아세나프테닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 1,5-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]나프탈렌, 4,4'-비스[N-(9-안트릴)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-안트릴)-N-페닐-아미노] p-터페닐, 4,4'-비스[N-2-페난트릴)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(8-플루오란테닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(2-피레닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(2-페릴레닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-(1-코로네닐)-N-페닐-아미노]비페닐, 2,6-비스(디-p-톨릴아미노)나프탈렌, 2,6-비스[디-(1-나프틸)아미노]나프탈렌, 2,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(2-나프틸)아미노]나프탈렌, 4,4'-비스[N,N-디(2-나프틸)아미노]터페닐, 4,4'-비스[N-페닐-N-[4-(1-나프틸)페닐]아미노]비페닐, 4,4'-비스[N-페닐-N-(2-피레닐)-아미노]비페닐, 2,6-비스[N,N-디(2-나프틸)아미노]플루오렌, 4,4'-비스[N,N-디-p-톨릴아미노]터페닐, 비스(N-1-나프틸)(N-2-나프틸)아민 등이 있다. 그리고 종래의 유기 EL 소자의 작제에 사용되고 있는 공지의 것을 적절히 사용할 수가 있다.

더욱이 위에서 설명한 유기 화합물을 폴리머중에 분산한 것이나 폴리머화한 것도 사용할 수가 있고, 폴리(N-비닐카르바졸)이나 폴리실란류의 폴리머도 사용할 수 있다.

도판트로서는 형광성의 유기 화합물이면 특히 한정은 없고, 상기한 전자 수송성 재료, 홀 수송성 재료, 발광재료 외에도 레이저 색소로서 공지의 쿠마린 유도체, 디시아노메틸렌피란 유도체, 디시아노메틸렌티오피란 유도체, 플루오레세인 유도체, 페릴렌 유도체, 또는 포르피린 유도체 등의 안료를 사용할 수가 있다.

전자 수송층으로서 사용할 수 있는 유기 화합물로서는 상기한 발광층 호스트 재료중에서 전자 수송성의 유기 화합물을 사용할 수 있고, 그 외에도 일본국의 특허공개 소63-295695호 공보, 특허공개 평8-225572호 공보, 특허공개 평8-81472호 공보, 특허공개 평5-9470호 공보, 특허공개 평5-17764호 공보에 개시되어 있는 금속 킬레이트 착체 화합물, 특히 금속 킬레이트화 옥사이드 화합물로서는 트리스(8-퀴노리노레이트)알루미늄, 비스(8-퀴노리노레이트)마그네슘, 비스(벤조(f)-8-퀴노리노레이트)아연, 비스(2-메틸-8-퀴노리노레이트)알루미늄, 트리스(8-퀴노리노레이트)인듐, 트리스(5-메틸-8-퀴노리노레이트)알루미늄, 8-퀴노리노레이트 리튬, 트리스(5-클로로-8-퀴노리노레이트)칼륨, 비스(5-클로로-8-퀴노리노레이트)칼슘 등의 8-퀴노리노레이트 혹은 그 유도체를 배위자로 하여 적어도 1개를 가진 금속착체가 바람직하게 사용된다.

정공 수송층은 상기한 발광층 호스트 재료중에서 아릴아민류와 같은 정공 수송성의 유기 화합물을 사용할 수 있다. 상기한 유기 화합물을 폴리머중에 분산한 것이나 폴리머화한 것도 사용할 수 있다. 폴리파라페닐렌비닐렌 및 이들의 유도체나 폴리알킬티오펜 유도체 등의 소위 π 공액(conjugation) 폴리머, 폴리(N-비닐카르바졸)로 대표되는 홀 수송성 비공액 폴리머, 폴리실란류의 시그마 공액 폴리머도 사용할 수 있다.

정공 주입층으로서 특히 한정은 없으나, 구리 프탈로시아닌 등의 금속 프탈로시아닌류 및 무금속 프탈로시아닌류, 카본류, 폴리아닐린 등의 도전성(導電性) 폴리머를 적절히 사용할 수 있다. 더욱이 상기한 아릴아민류에 산화제로서 루이스산을 작용시켜 라디칼 카티온을 형성시키고 정공 주입층으로 사용할 수도 있다.

전자파 조사법(노광법(露光法))으로서 포토타스크를 사용한 말착 노광법이나 투영 노광법외에 레이저광의 주사(走査) 등, 공지의 노광법을 사용할 수 있다.

전자파로서는 가시광을 비롯하여 자외선, X선, γ 선 등 적당한 에너지 레벨의 것을 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되고 있는 각종의 유기막은 진공 증착법, 스퍼터법, 도포법 등의 공지의 박막 성막법을 사용할 수 있다.

본 발명의 제4의 발명에 관한 멀티칼라 유기 EL 소자에 있어서는 변성에 의하여 적, 녹, 청의 3종류의 발광을 하는 화소를 나란히 사용하는 것인데, 적, 녹, 청의 각각의 도트의 배열은 나란히 할 경우와 적층할 경우를 고려할 수 있는데, 적층할 경우에는, 예컨대 전극/적의 유기층/전극/녹의 유기층/전극/청의 유기층/전극이라는 적층을 할 필요가 있으며, 각각의 층마다 별개의 공정으로 되는데 비하여 병렬로 나란히 할 경우는 적, 녹, 청의 3종의 발광층을 나란히 하고 나서 전극을 설치하는 것만으로 좋고, 공정수가 극히 적으므로 크게 유리하다.

RGB 3종류에서 하나의 픽셀을 구성하고, 이들 픽셀을 병렬배치로 배열한 소자에서는 두개의 전극중에서 하나의 전극을 신호 전극, 나머지의 전극을 주사(走査) 전극으로 하여 시분할(時分割) 구동함으로써 화상을 형성시켜 소위 패시브 매트릭스형 RGB 도트 매트릭스 디스플레이 혹은 풀 칼라 디스플레이로 할 수가 있다.

더욱이 RGB 멀티칼라 소자의 각 화소마다 트랜지스터 등의 능동소자를 부가하여 메모리 기능을 발휘하도록 함으로써 리액티브 매트릭스형 RGB 도트 매트릭스 디스플레이 및 풀 칼라 디스플레이로 할 수가 있다.

본 발명에 의하면 2종류 이상의 발광중심으로 될 수 있는 색소를 가진 유기층에 소자제조 과정에서 광조사하여 임의의 색소를 열화시켜 소자로부터의 방광색을 변조할 수 있기 때문에, 이것을 이용하여 부분적으로 광조사함으로써 동일 기판위에 발광색이 다른 소자를 극히 간편하게 배치할 수 있어 멀티칼라 표시 소자 등에 광범위하게 이용할 수 있다.

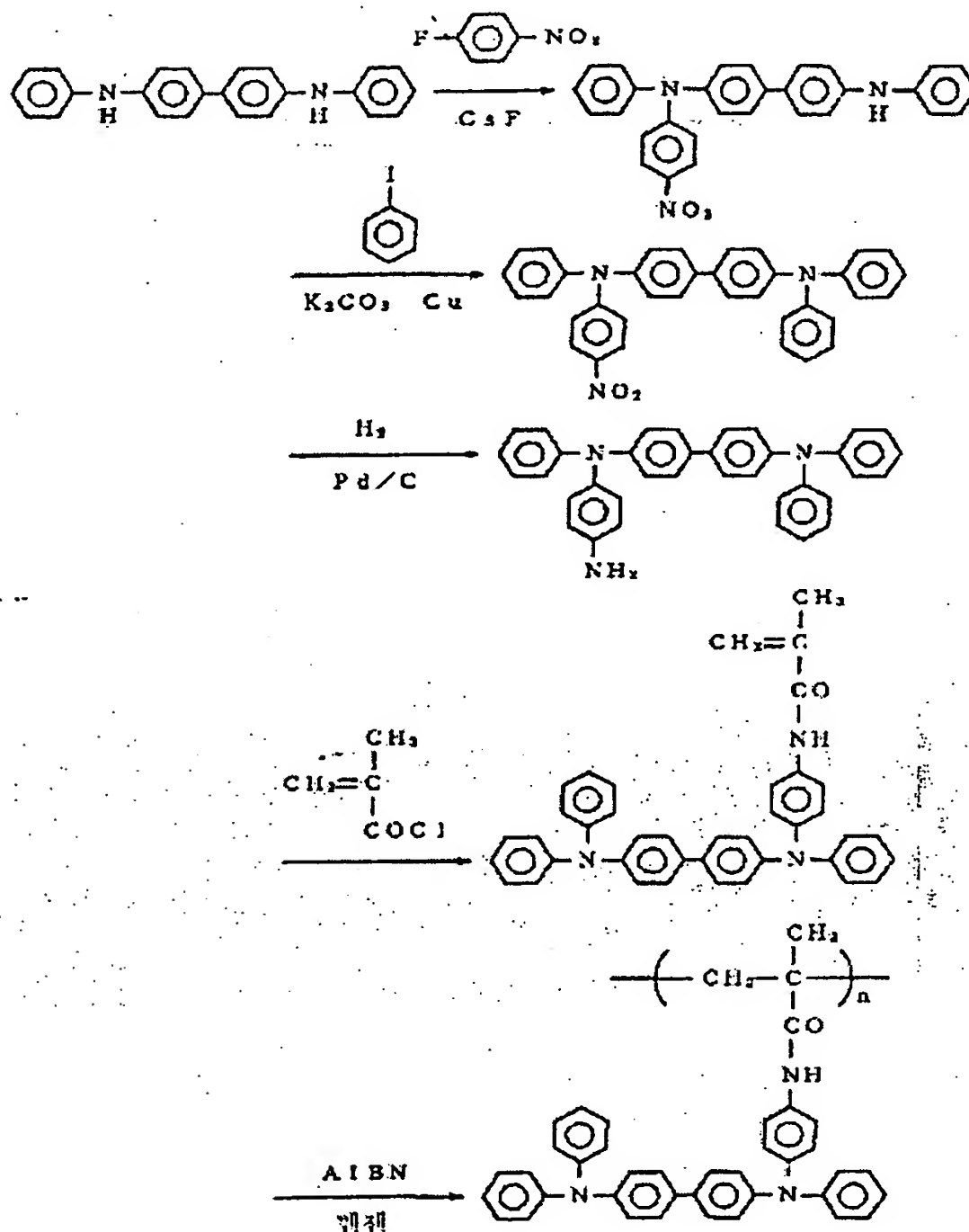
특히 기판위에 적, 녹, 청의 3층색의 발광소자를 하나의 픽셀로 하여 배열하면 멀티칼라나 풀 칼라의 디스플레이로서 널리 이용할 수 있다.

실시예

아래에 실시예를 들어 본 발명을 설명하는데, 본 발명은 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

제조예

본 발명의 실시예에서 사용하는 폴리머는 다음과 같이 하여 합성하였다. 반응식은 아래에 나와 있다.



(1) N,N'-디페닐벤지딘 10.0g(29.7mmol), p-플루오로니트로벤젠 8.38g (59.4mmol), 클루오르화 세슘 4.5g(29.7mmol)에 용매로서 DMSO 120ml를 가하고, 질소 분위기하에서 100℃에서 24시간 교반하였다. 반응 종료후, 냉수 2500ml중에 교반하면서 부어 넣어, N,N'-디페닐-N-(4-니트로페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민 (NTPD)의 조결정(粗結晶)을 얻었다. 그 후, 60℃에서 12시간 진공건조시켰다.

(2) NTPD 14.2g(31.1mmol), 요오도벤젠 12.7g(62.2mmol), 탄산 칼륨 21.5g(156mmol), 황산화 구리 9.88g(156mmol)을 가하고, 질소 분위기하에서 220℃에서 36시간 교반하였다. 반응 종료후, 반응 혼합물을 1,2-디클로로에탄 용액에 용해하고 여과하여 구리를 제거하였다. 1,2-디클로로에탄을 에바포레이터에서 제거한 후, 칼럼 크로마토그래피법(전개용매, 1,2-디클로로에탄 : n-헥산 = 1 : 1, Rf = 0.52)에 의하여 정제를 하여, N,N'-디페닐-N-(4-니트로페닐)-N'-(페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민 (NPTPD)을 얻었다.

(3) NPTPD 3.50g(9.19mmol)과 5% 팔라듐/카본 1.83g에 DMF 140ml를 가하고, 실온, 상압, 수소 분위기에서 니트로기의 환원반응을 하였다. 반응 종료후, 팔라듐/카본을 여과하여 제거하고, 여액을 냉수(1800ml)에 교반하면서 부어넣어 N,N'-디페닐-N-(4-아미노페닐)-N'-(페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민 (APTPD)의 조결정을 얻었다.

(4) APTPD 2.63g(5.04mmol)과 트리메틸아민 0.51g(5.04mmol)을 벤젠 40ml에 용해한 후, 10℃에서 교반하면서 벤젠 5.0ml로 희석한 메타크릴산 클로라이드 0.79g(7.56mmol)을 적하하고, 36시간 반응시켰다. 반응

종료후, 반응 혼합물을 여과하여 트리에틸아민 염산염을 제거한 다음, 1N HCl, 1N NaOH, 물의 순서로 세정하고, 무수 황산 마그네슘으로 하루밤 건조시킨후 에바포레이터에서 용매를 제거하여 트리페닐디아민 함유 N-치환 메타크릴아미드 (TPDMA)의 조결정을 얻었다. 그 후, 칼럼 크로마토그래피법(전개용매, 1,2-디클로로에탄, $R_f = 0.50$)에 의하여 정제(수율 : 74.4%, 2.14g)를 하고, 다시 벤젠 : 시클로헥산의 혼합용매에서 재결정을 하여 백색 침상결정을 얻었다.

수율 : 38.5%(2.04g)

용점 : 175.5~176.2°C

IR (KBr, cm^{-1}) : 3400, 1664, 1593 (CONH), 3000 (CH_3), 1637 ($\text{CH}_2=\text{C}$)

^1H NMR (270MHz, CDCl_3 , TMS) : δ (ppm) = 2.0 (s, 3H, CH_3), 5.4 (s, 1H, CH_2), 5.8 (s, 1H, CH_2),

6.9~7.5 (m, 27H, Ar)

원소 분석치 ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ 으로서) :

분석치 : C84.23%, H6.08%, N7.06%

계산치 : C84.03%, H5.82%, N7.35%

(5) 코크부착 가지형 플라스틱중에 TPOMA 1.13g(1.98mmol)과 개시제인 마조비스이소부티로니트릴 (AIBN) 0.0321g(0.198mmol)을 용매인 벤젠 14.0ml에 용해하고, 동결 탈기후 60°C에서 48시간 반응을 하였다. 반응 종료후, 메탄올(20배)속에 부어넣고 트리페닐디아민 함유 N-치환 메타크릴아미드 중합체 (PTPDMA)를 침전시켰다. 정제는 5회 재침전 정제(벤젠/메탄올)를 하였다. 구조확인용 IR 스펙트럼, ^1H NMR 스펙트럼과 원소분석에 의해 하였다. 중합반응은 ^1H NMR에 있어서의 δ (ppm) = 5.4 (s, 1H, CH_2), 5.8 (s, 1H, CH_2)의 이중결합의 프로톤에 근거하여 피이크의 소실에 의해 확인하였다.

수율 : 94.4%(1.07g)

중량 평균 분자량 : 2.7×10^4 [DMF (LiBr), 폴리스티렌 환산]

^1H NMR (270MHz, CDCl_3 , TMS) : δ (ppm) = 1.3 (s, 3H, CH_3), 2.1 (s, 2H, CH_2), 6.6~7.6 (m, 27H, Ar)

원소 분석치 ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ 으로서) :

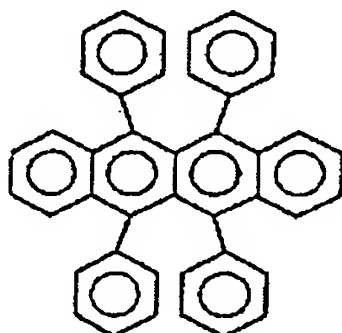
분석치 : C83.16%, H5.93%, N7.33%

계산치 : C84.03%, H5.82%, N7.35%

실시예 1

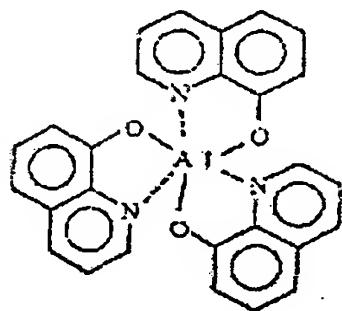
(1) 광조사가 없는 경우

도 1은 본 발명의 한가지 실시예의 제조공정을 나타내는 단면도이다. 1은 유리기판이고 2의 시이트 저항 15 Ω/\square 의 ITO(인듐-주석 산화물)이 코우트되어 있다. 그 위에 정공 수송성이면서 청자색(靑紫色)의 발광을 가진 상기 제조예에서 합성한 폴리머 PTPDMA에 대하여 1 중량%, 3 중량%, 5 중량% 및 7 중량%의 황색의 발색광을 가진 아래의 식



으로 나타내어지는 루브렌을 각각 함유하는 PTPDMA의 1,2-디클로로에탄 용액을 사용하여 스피ن 코우팅에 의해 600Å의 두께의 폴리머층(루브렌 분산 PTPDMA층)(3)을 형성하였다.

이어서 상기한 폴리머층(3)의 위에 전자 수송층(4)으로서 녹색의 발광을 가진 아래의 식



으로 나타내어지는 트리스(8-퀴놀리노레이트)알루미늄 착체층(이하, 'Alq'라 함)(4)을 10^{-6} Torr의 진공하에서 400Å의 두께로 증착하여 형성하였다. 최후로 음극이 되는 배면전극(5)으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000Å 공증착(共蒸着)하였다. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰하였다. 발광휘도는 토프콘 휘도계 BM-80에 의하여 측정하였다. 이 소자로부터는 황색발광이 유리면을 통하여 관측되었다. 도 2 (a), (b), (c) 및 (d)에 나타나 있는 루브렌 함유량 1 중량%, 3 중량%, 5 중량% 및 7 중량%를 함유한 각각의 소자로부터의 발광 스펙트럼에 의하여 이 소자구조중에서는 PTPONA에 분산한 루브렌이 발광중심으로서 기능하고 있음을 알았다. 그때의 휘도-전압특성을 도 3(도면중에서 삼각형의 표시는 루브렌 1 중량%, 사각형 표시는 루브렌 3 중량%, +자가 있는 원 동그라미 표시는 루브렌 5 중량%, 田자 표시는 루브렌 7 중량%의 경우에 나타내는데, 초기특성으로서 최고 9000cd/m^2 의 황색발광이 12 볼트에서 얻어졌다.

(2) 전체면 광조사의 경우

이어서 유리기판(1)위의 IT0(2)위에 폴리머에 대하여 3 중량%의 루브렌을 분산한 상기 폴리머층(3)을 마찬가지로의 방법으로 600Å의 두께로 형성한 후, 전체면에 대기중에서 고압 수은 램프의 1선을 240mJ/cm^2 조사하였다. 그리고 폴리머층(3)위에 상기한 소자와 마찬가지로 전자 수송층(4)으로서 Alq를 10^{-6} Torr의 진공하에서 400Å의 두께로 증착하여 형성한 후, 음극(5)이 되는 배면전극으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000Å의 두께로 공(共)증착하였다. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰한 결과, 도 2의 (e)에 나온 바와 같이 발광색은 녹색으로서 Alq의 것이고, 루브렌은 발광해 있지 않음을 알았다. 그때의 휘도-전압특성을 도 4에 나타내는데, 초기특성으로서 최고 9000cd/m^2 의 녹색발광이 10 볼트에서 얻어졌다.

(3) 부분 광조사의 경우

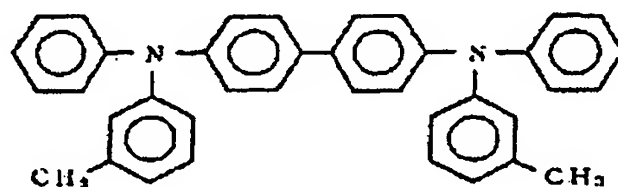
이어서 유리기판(1)위의 IT0(2)위에 폴리머에 대하여 3 중량%의 루브렌을 분산한 폴리머층(3)을 마찬가지로의 방법으로 600Å의 두께로 형성한 후[도 1의 (1), (2) 참조], 포토마스크(9)를 폴리머 표면에 밀착시켜 부분적으로 고압 수은 램프의 1선을 240mJ/cm^2 조사하였다[도 1의 (3) 참조]. 그리고 폴리머층(3)위에 상기한 소자와 마찬가지로 전자 수송층(4)으로서 Alq를 10^{-6} Torr의 진공하에서 400Å의 두께로 증착하여 형성한[도 1의 (4) 참조] 후, 음극이 되는 배면전극(5)으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000Å 공(共)증착하였다[도 1의 (5) 참조]. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰한 결과, 미노광부는 녹색으로 발광하고 노광부는 황색으로 발광하였다. 이 소자는 동일 기판위에 상이한 발광색을 가진 멀티칼라 표시소자이다.

실시예 2

(1) 광조사가 없는 경우

도 5는 실시예 2의 단면도이다. 1은 유리기판이고 2의 시이트 저항 $15\Omega/\square$ 의 IT0(인듐-주석 산화물)이 코우트되어 있다. 그 위에 아래의 식



으로 나타내어지는 정공 수송성의 N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(이하, 'TPD'라 함)을 10^{-6} Torr의 진공하에서 400Å의 두께로 증착하여 정공 수송층(6)을 형성하였다. 이어서 전자 수송성 발광층(7)으로서 Alq와 루브렌과의 비율이 97wt.% : 3wt.%가 되도록 Alq와 루브렌을 10^{-6} Torr의 진공하에서

600 Å의 두께로 증착하여 Alq-루브렌층(7)을 형성하였다. 최후로 음극이 되는 배면전극(5)으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000 Å의 두께로 공(共)증착하였다. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰하였다. 이 소자로부터는 황색발광이 유리면을 통하여 관측되고, 소자로부터의 발광 스펙트럼으로부터 이 소자구조에서는 Alq층중에 존재하는 루브렌이 발광중심으로서 기능하고 있음을 알 수 있었다.

(2) 전체면 광조사의 경우

이어서 유리기판(1)위의 IT0(2)위에 TPO를 앞서와 동일한 방법으로 400 Å의 두께의 층(6)으로 형성하고, 그 위로부터 상기한 바와 동일한 비율로 Alq와 루브렌을 10^{-6} Torr의 진공하에서 600 Å의 두께로 증착하여 Alq-루브렌층(7)을 형성한 후, 대기중에서 전체면에 고압 수은 램프의 1선을 $1200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사하였다. 그리고 Alq-루브렌층(7)위에 음극이 되는 배면전극(5)으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000 Å의 두께로 공(共)증착하였다. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰한 결과, 발광색은 녹색으로서 Alq의 것이고, 루브렌은 광산화되어 발광해 있지 않음을 알았다.

(3) 부분 광조사의 경우

이어서 유리기판(1)위의 IT0(2)위에 TPO를 앞서와 동일한 방법으로 400 Å의 두께의 층(6)으로 형성하고, 그 위로부터 상기한 바와 동일한 비율로 Alq와 루브렌을 10^{-6} Torr의 진공하에서 600 Å의 두께로 증착하여 Alq-루브렌층(7)을 형성한 후, 포토마스크(9)를 유기막 표면에 밀착시켜 부분적으로 고압 수은 램프의 1선을 대기중에서 $1200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사하였다. 그리고 Alq-루브렌층(7)위에 앞서 나온 소자와 마찬가지로 음극이 되는 배면전극(5)으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000 Å의 두께로 공(共)증착하였다. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰한 결과, 노광부는 Alq의 녹색으로 발광하고, 미노광부는 루브렌의 황색으로 발광하였다. 이 소자는 동일 기판위에 상이한 발광색을 가진 멀티컬라 발광소자이다.

실시예 3

(1) 광조사가 없는 경우

도 6은 실시예 3의 단면도이다. 1은 유리기판이고 2의 시이트 저항 $15\Omega/\square$ 의 IT0(인듐-주석 산화물)이 코우트되어 있다. 그 위에 정공 수송성이며 청자(靑紫)영역(410~420nm)으로 발광 피크를 가진 폴리(N-비닐카르바졸)(PVK)에 대하여 30wt. %의 전자 수송성 1,3,4-옥사디아졸(PBD), 5wt. %의 청색발광 색소인 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔(이하, TPB), 3wt. %의 루브렌을 함유하는 1,2-디클로로에탄 용액을 사용하여 폴리머막(8)을 스프인 코우팅에 의하여 1000 Å의 두께로 형성하였다. 최후로 음극전극으로서 Mg와 Ag(10:1)의 층(5)을 동일한 진공도에서 2000 Å의 두께로 공(共)증착하였다. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰하였다. 발광휘도는 초기특성으로서 최고휘도 $2200\text{cd}/\text{m}^2$ 의 황색발광이 16 볼트에서 얻어졌다. 그리고 발광 스펙트럼으로부터의 발광중심이 루브렌인 것을 확인하였다.

(2) 전체면 광조사의 경우

이어서 앞서와 동일한 방법으로 유리기판(1)위의 IT0(2)위에 30wt. %의 PBD, 5wt. %의 TPB, 3wt. %의 루브렌을 함유하는 PVK층(8)을 형성한 후, 대기중에서 전체면에 고압 수은 램프의 1선을 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사하였다. 그리고 폴리머층(8)위에 음극이 되는 배면전극(5)으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000 Å 공(共)증착하였다. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰한 결과, 발광색은 청색으로서 TPB의 것이고, 루브렌은 광산화되어 발광해 있지 않음을 알았다.

(3) 부분 광조사의 경우

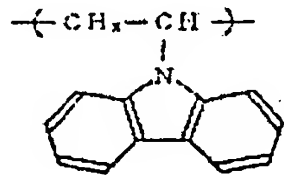
이어서 앞서와 동일한 방법으로 유리기판(1)위의 IT0(2)위에 30wt. %의 PBD, 5wt. %의 TPB, 3wt. %의 루브렌을 함유하는 PVK층(8)을 형성한 후, 포토마스크(9)를 폴리머 표면에 밀착시켜 부분적으로 고압 수은 램프의 1선을 대기중에서 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 조사하였다. 그리고 폴리머층(8)위에 음극이 되는 배면전극(5)으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000 Å의 두께로 공(共)증착하였다. 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 EL 소자에 있어서 IT0를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰한 결과, 광조사부의 발광색은 청색으로서 TPB의 것이고, 미노광부의 발광은 황색으로서 루브렌의 발광이었다. 이 소자는 동일 기판위에 상이한 발광색을 가진 멀티컬라 발광소자이다.

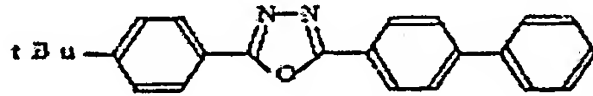
실시예 4

실시예 4-1 : (대조)

도 7은 본 발명의 실시예의 단면도이다. 21은 유리기판이고 22의 시이트 저항 Ω/\square 의 ITO(인듐-주석 산화물)이 코우트되어 있다. 그 위에 정공 수송성이며 청자색을 가진 아래의 식



으로 나타내어지는 폴리(N-비닐카르바졸)(이하, PVK로 약칭하는 경우가 있음)에 대하여 30 중량%의 전자 수송성의 아래의 식



으로 나타내어지는 1,3,4-옥사디아졸 유도체(PBD), 도판트 색소로서 3mol.%의 청색 색소인 1,1,4,4-테트라페닐-1,3-부타디엔(TPB), 1mol.%의 녹색발광의 쿠마린 6 및 1mol.%의 적색발광의 나일 레드를 함유하는 1,2-디클로로에탄 용액을 사용하여 색소함유 폴리머막을 1000Å의 두께로 스펀 코우팅에 의하여 형성하였다. 이어서 음극이 되는 배면전극으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000Å 공(共)증착하였다. 각 소자의 발광영역은 세로 0.5cm, 가로 0.5cm의 정사각 형상으로 하였다.

상기한 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서 ITO를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하고, 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰하였다. 이 소자로부터는 적색발광이 유리면을 통하여 관찰되었다. 따라서 이 소자구조에서는 도판트 색소 사이의 에너지 이동에 의하여 모든 색소의 여기(勵起) 에너지 단위의 가장 낮은 나일 레드로 이동하여 나일 레드만이 발광중심으로서 기능하고 있음을 알았다. 이 결과는 이미 보고되어 있는 소자와 마찬가지로의 것이었다(J. Kido, H. Shionoya and K. Nagai, Appl. Phys. Lett. 67, 2281 (1995)).

실시예 4-2 :

이어서 유리 기판위의 ITO위에 색소 분산한 PVK층을 마찬가지로 방법으로 1000Å 형성한 후, 대기중에서 고압 수은 램프를 사용하여 필터를 통해 나일 레드의 흡수대에 상당하는 고압을 대기중에서 조사함으로써 나일 레드만을 광산화하여 비(非)발광성으로 하였다. 그리고 색소 분산한 PVK층 위에 음극이 되는 배면전극으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000Å 공(共)증착하였다.

이 유기 EL 소자에 있어서 ITO를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하여 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰한 결과, 발광색은 녹색으로서 쿠마린 6의 것이고, 나일 레드는 발광하여 있지 않음을 알 수 있었다.

실시예 4-3 :

이어서 유리기판위의 ITO위에 색소분산한 PVK를 마찬가지로 방법으로 1000Å 형성한 후, 대기중에서 고압 수은 램프를 사용하여 필터를 통해, 먼저 나일 레드의 흡수대에 상당하는 광을 대기중에서 조사한 다음, 필터를 교환하여 쿠마린 6의 흡수대에 상당하는 광을 조사함으로써 나일 레드와 쿠마린 6의 양쪽을 광산화하여 비발광성으로 하였다. 그리고 폴리머층위에 음극이 되는 배면전극으로서 Mg와 Ag(10:1)을 동일한 진공도에서 2000Å 공(共)증착하였다.

이 유기 EL 소자에 있어서 ITO를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하여 직류전압을 인가하여 발광층으로부터의 발광을 관찰한 결과, 발광색을 청색으로서 TPB의 것이고, 쿠마린 6과 나일 레드는 발광하여 있지 않음을 알 수 있었다.

실시예 4-4 : (본 발명)

이어서 유리기판(21)위에 폭 3mm의 스트라이프 형상의 ITO 전극(도면중에서 22로 나타냄) 16개를 병렬로 등간격으로 배치(도 8A 및 도 9 참조)하고, 색소를 분산한 PVK층(23)을 마찬가지로 방법으로 1000Å 형성한 후(도 8B), 포토마스크를 폴리머 표면에 밀착시켜 대기중에서 부분적으로 고압 수은 램프를 사용하여 필터를 통해, 색소를 분산한 PVK층(23)을 스트라이프 형상으로 등간격으로 전체의 2/3의 면적에 광조사하여 나일 레드만을 먼저 변성시켰다(도 8C). 이어서 포토마스크를 사용하여 나일 레드를 변성시킨 상기한 PVK층(23)의 1/2의 면적에 스트라이프 형상으로 광조사함으로써 쿠마린 6도 변성시켰다(도 8D). 그 후에 ITO 전극과 직행하도록 폭 1mm의 스트라이프 형상의 Mg:Ag 전극(도면중에서 24로 나타냄) 48개를 증착하여 매트릭스형 표시소자로 하였다(도 8E 및 도 9). 이 소자의 ITO를 양극, Mg:Ag를 음극으로 하여 직류전압을 인가했을 때, 적, 녹 청색의 발광이 유리기판을 통하여 관측되었다. 그리고 이 소자에서는 ITO를 주사(走査)전극, Mg:Ag를 신호전극으로 하여 각 화소를 시분할 구동에 의해 발광시킴으로써 RGB로 된 화상을 표시하는 것이 가능하였다.

구동법으로는 RGB 멀티칼라 소자의 각 화소마다 트랜지스터 등의 능동 소자를 부가하여 메모리 기능을 발휘하도록 함으로써 액티브 매트릭스형 RGB 도트 매트릭스 디스플레이 및 풀 칼라 디스플레이로 하는 것도 가능하다.

(5) 청구의 범위

청구항 1. 발광중심이 될 수 있는 유기색소를 적어도 2종 이상 함유하는 발광층으로서 그 중의 적어도 1종의 유기색소를 변성시켜 소자로부터의 발광색을 변화시킨 것임을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소

자.

청구항 2. 발광중심이 될 수 있는 유기색소를 적어도 2종 이상 함유하는 발광층을 형성한 후, 발광층을 부분적으로 전자파 조사함으로써 적어도 1종의 상기 유기색소를 변성시키는 것을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자의 제법.

청구항 3. 발광중심이 될 수 있는 유기색소를 함유하는 1층 이상의 발광층을 가진 멀티칼라 유기 EL 소자의 제법에 있어서, 임의의 발광층의 전체면에, 혹은 부분적으로 전자파 조사함으로써 조사부분에 존재하는 적어도 1종의 상기 유기색소를 변성시키는 것을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자의 제법.

청구항 4. 적어도 1층의 유기 화합물로 구성되는 발광층을 가진 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서, 발광층중에 발광중심이 될 수 있는 적어도 청, 녹, 적으로 발광하는 3종 이상의 유기색소를 함유하고, 그들의 적어도 1종을 변성시켜 화소로부터의 발광색을 변화시킨 것임을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자.

청구항 5. 적어도 1층의 유기 화합물로 구성되는 발광층을 가진 유기 일렉트로루미네센스 소자에 있어서, 발광층중에 발광중심이 될 수 있는 적어도 청, 녹, 적으로 발광하는 3종 이상의 유기색소를 함유하고, 그들의 적어도 1종을 변성시켜 화소로부터의 발광색을 변화시킨 것임을 특징으로 하는 멀티칼라 유기 EL 소자에 있어서, 변성에 의하여 적, 녹, 청의 3종류의 발광을 하는 화소를 배열한 멀티칼라 유기 EL 소자.

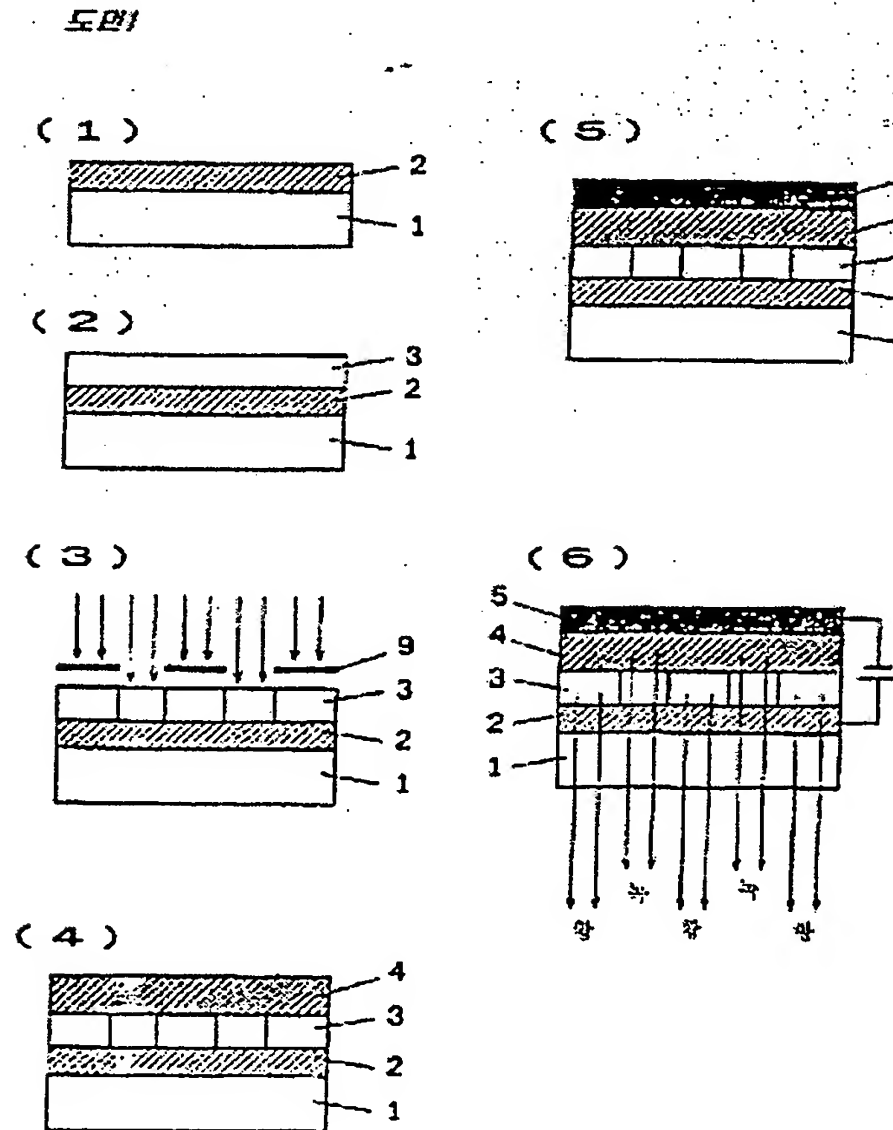
청구항 6. 상기 화소를 병렬로 가로(橫)배치로 배열한 기재의 멀티칼라 유기 EL 소자.

청구항 7. 청구의 범위 제5항 기재의 멀티칼라 유기 EL 소자에 있어서, 적, 녹, 청의 3종의 화소로써 하나의 픽셀을 구성하고, 이들 픽셀을 병렬로 가로배치로 배열하여, 선순차 주사에 의하여 각 화소의 발광특성을 독립하여 제어한 패시브 매트릭스형 RGB 도트 매트릭스 디스플레이.

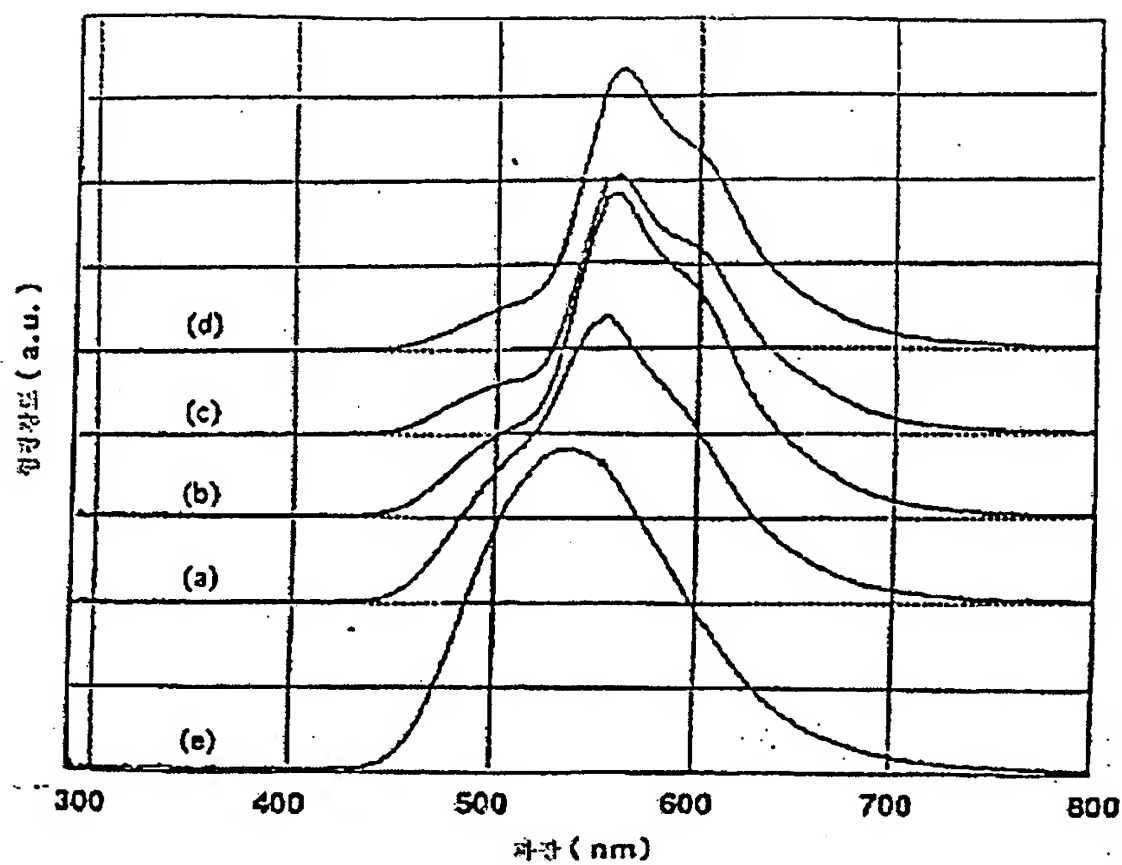
청구항 8. 청구의 범위 제5항 기재의 멀티칼라 유기 EL 소자에 있어서, 적, 녹, 청의 3종의 화소로써 픽셀을 구성하고, 이들 픽셀을 병렬로 가로배치로 배열하여, 각 화소마다 능동소자를 부가하여 메모리 기능을 발휘하도록 한 액티브 매트릭스형 RGB 도트 매트릭스 디스플레이.

청구항 9. 청구의 범위 제7항 또는 제8항 기재의 디스플레이가 풀 칼라를 발현하는 것인 풀 칼라 도트 매트릭스 디스플레이.

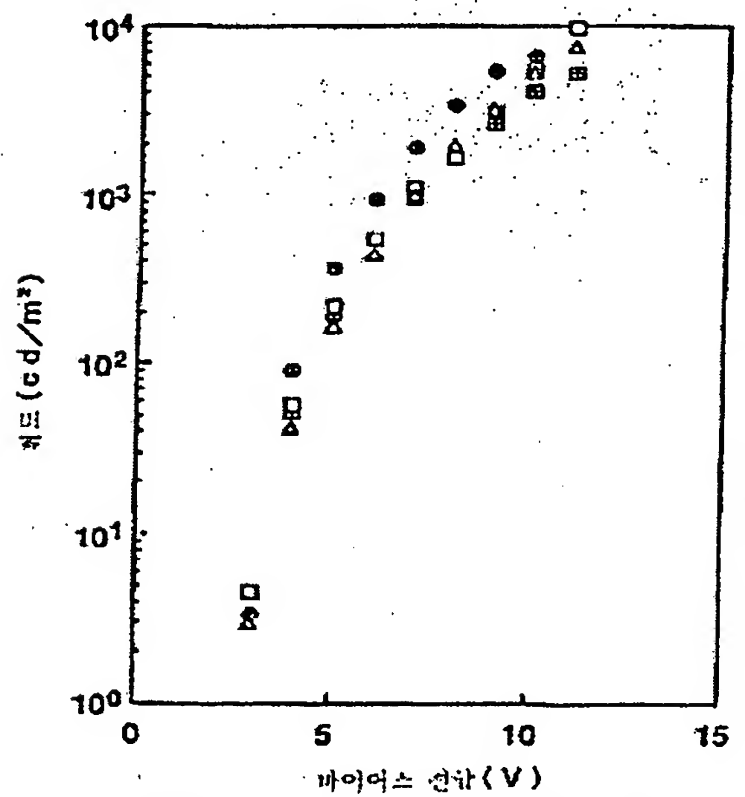
도면

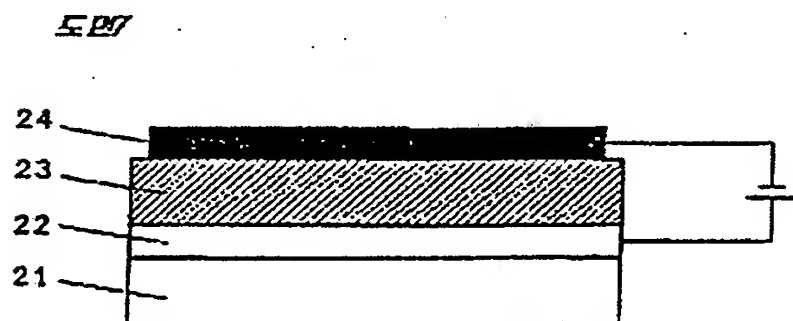
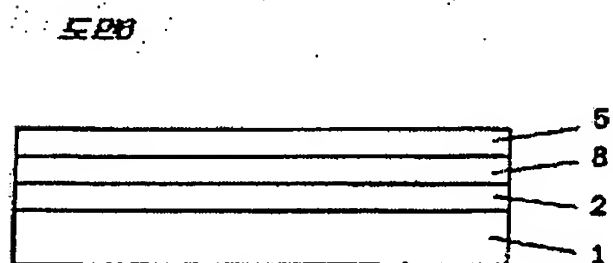
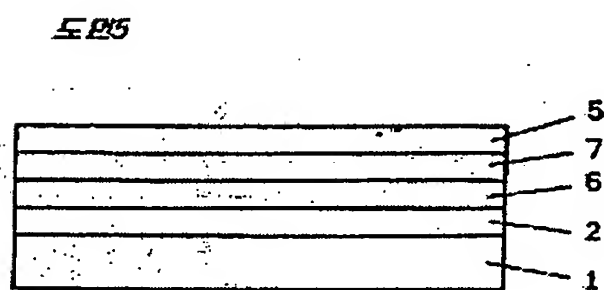
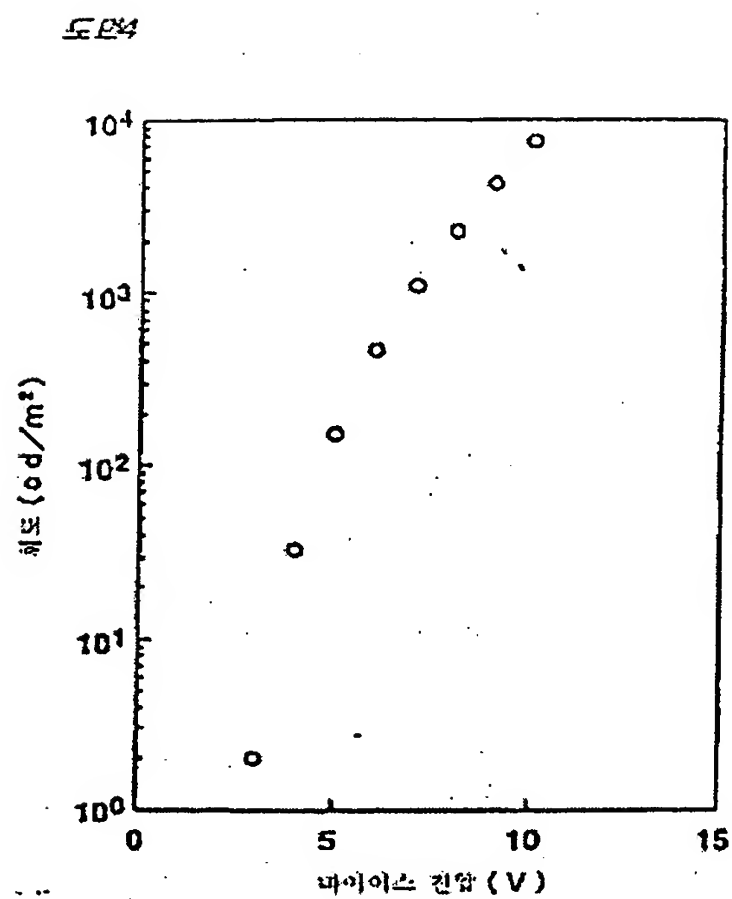


도 12

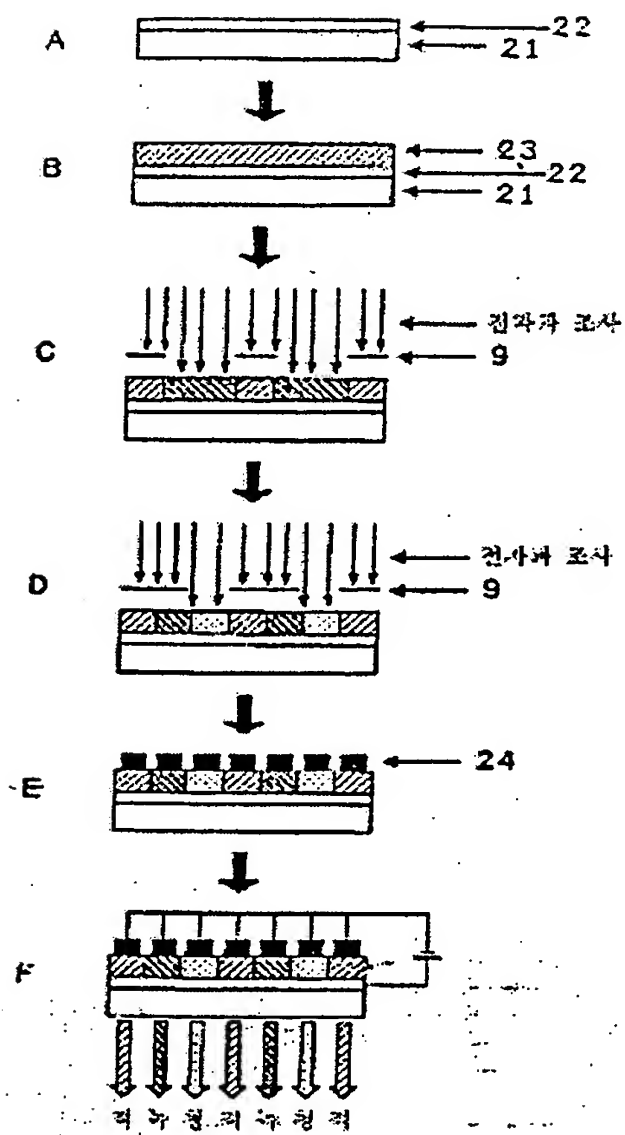


도 13





도 18



도 19

